N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 5842

Article principal recouvrant en partie la

THÈSE

DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame Vincente VIOSSAT-LAURENT

SUJET DE LA THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION, DE LA COMBUSTION ET DE LA CONVERSION OXYDANTE DE L'ACÉTALDÉHYDE.

Soutenue le 6 juillet 1971, devant la Commission d'examen composée de :

MM. LAFFITTE	*Président.*
BEN-AÏM	*Examinateurs.*
LUCQUIN	

IMPRIMERIE DURAND
28-LUISANT
—
1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France,* 1972 n° 5 p, 1699.

N° 275. — Oxydation de basse température de l'acétaldéhyde. Étude cinétique de la formation du monoxyde et du dioxyde de carbone,

par V. Viossat*, J. Chamboux

(Laboratoire de chimie générale, Université de Paris VI,
11, quai Saint-Bernard, Tour 55, Paris, 5e.)

(*Manuscrit reçu le* 16.12.71.)

La stabilité relative des radicaux $CH_3CO^•$, $CH_3CO_2^•$ et $CH_3CO_3^•$, produits dans l'oxydation lente de l'acétaldéhyde a été précisée par une étude cinétique.

La méthode utilisée est basée sur des dosages de monoxyde et de dioxyde de carbone accumulés lors de la réaction du mélange 42,5 % CH_3CHO et 57,5 % O_2, réalisée entre 190 et 272 °C.

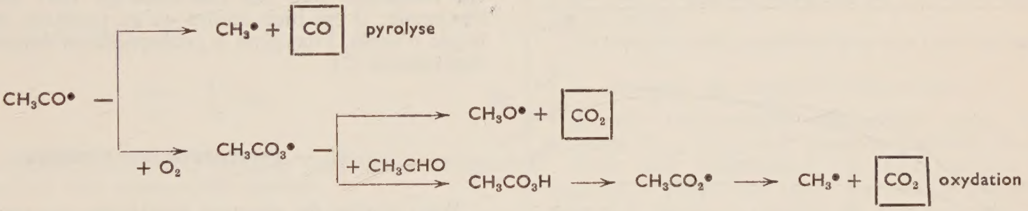
Des calculs effectués sur les vitesses de formation de monoxyde et dioxyde de carbone permettent de choisir les réactions responsables de la production de dioxyde de carbone au début de la réaction lente.

Introduction.

L'étude de l'intensité lumineuse émise par la réaction d'oxydation lente de l'acétaldéhyde nous a conduit à admettre l'existence de décompositions monoradicalaires pour expliquer la formation du formaldéhyde excité (1). Ces décompositions concernent les radicaux acétyles, acétoxyles et peracétyles qui peuvent produire des radicaux plus petits, du monoxyde et du dioxyde de carbone :

$$CH_3CO^• \longrightarrow CH_3^• + CO$$
$$CH_3CO_2^• \longrightarrow CH_3^• + CO_2$$
$$CH_3CO_3^• \longrightarrow CH_3O^• + CO_2$$

Le monoxyde de carbone est un produit caractéristique de la pyrolyse de l'acétaldéhyde, alors que le dioxyde de carbone est caractéristique de son oxydation. En effet, le radical acétyle de la chaîne d'oxydation primaire peut évoluer de deux façons :



Dans le but d'obtenir des précisions sur ces réactions radicalaires, nous avons dosé les produits obtenus au cours de l'oxydation lente de l'acétaldéhyde dans un domaine de température compris entre 190 et 270 °C.

I. — Étude analytique.

1) *Conditions d'étude.*

Le mode opératoire est celui décrit précédemment (1-2) : il correspond à la méthode statique de Mallard et Le Chatelier qui consiste à envoyer le mélange gazeux dans un réacteur vide et maintenu à température constante.

Le monoxyde et le dioxyde de carbone, le méthane, l'éthane et l'oxygène sont dosés par chromatographie en phase gazeuse, l'acétaldéhyde par polarographie (1-2). La réaction est suivie par enregistrement de l'intensité lumineuse. Au cours d'une étude sur la morphologie de la réaction d'oxydation lente en chaînes ramifiées de l'acétaldéhyde (2), nous avons mis en évidence plusieurs domaines paramétriques dans lesquels la réaction lumineuse évolue de façon caractéristique. Les dosages sont réalisés dans trois domaines différents :

— dans le premier domaine (correspondant à une concentration de 42,5 % en acétaldéhyde), la réaction se manifeste par deux maximums lumineux;
— dans le second (55 % en acétaldéhyde), le premier maximum est suivi du pic d'arrêt (3-2);
— dans le troisième (70 % en acétaldéhyde), le premier maximum lumineux et le pic d'arrêt sont confondus.

2) *Dosages.*

Les courbes de dosages relatives à la température de 245 °C sont présentées sur les figures 1*a*, 1*b*, 1*c* :
— on observe trois accumulations successives des produits correspondant approximativement au premier maximum lumineux, au pic d'arrêt, et au second maximum lumineux;
— on constate que le monoxyde et le dioxyde de carbone s'accumulent de façon parallèle; en particulier, les vitesses maximales relatives à la première accumulation de ces deux composés sont atteintes simultanément. Toutefois, lorsque la température diminue, le dioxyde de carbone se forme avant le monoxyde;
— la production de méthane et d'éthane est favorisée par les fortes concentrations en aldéhyde; ces produits s'accumulent surtout lorsque se produit le pic d'arrêt;
— l'évolution des pressions partielles des différents produits montre que le rapport P_{CO}/P_{CO_2} augmente en fonction du temps, de la température et de la concentration en acétaldéhyde; ce rapport est inférieur à 1, sauf

(*) Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Doctorat ès-sciences physiques de V. Viossat soutenue à Paris le 6 juillet 1971.

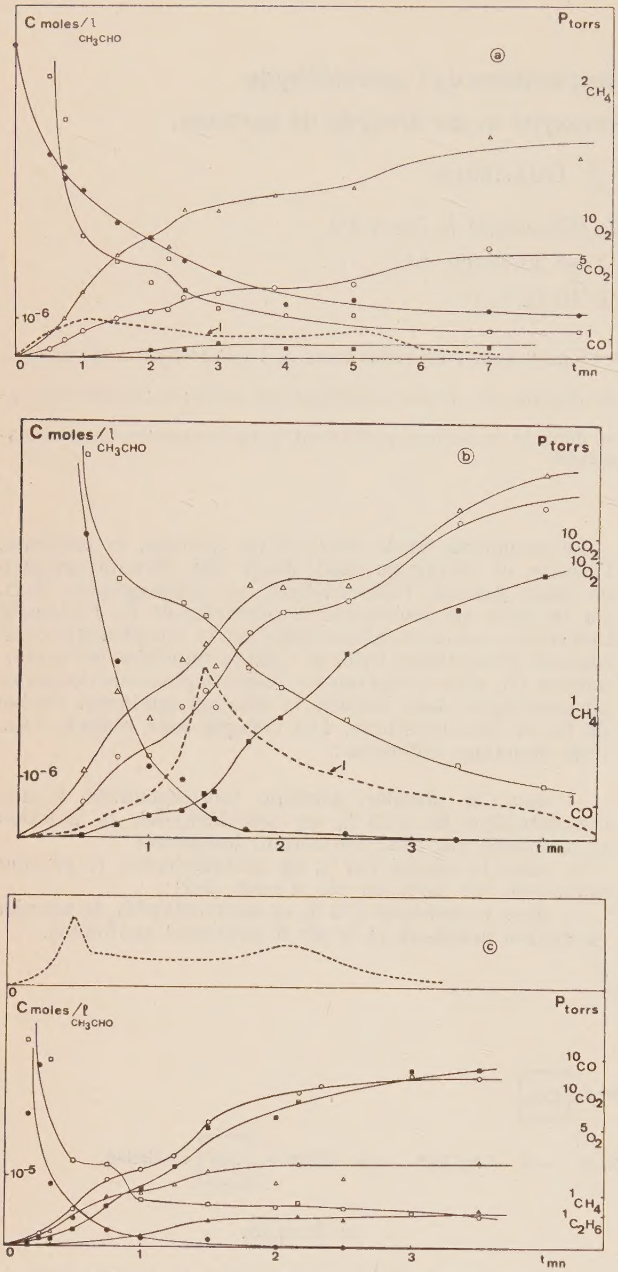


Fig. 1.

• O_2, □ CH_3CHO, ○ CO, △ CO_2, ■ CH_4, —— intensité lumineuse.

a) $CH_3CHO = 42{,}5$ %, $\theta = 245$ °C, P = 40 torrs.
b) $CH_3CHO = 55$ %, $\theta = 245$ °C, P = 40 torrs.
c) $CH_3CHO = 70$ %, $\theta = 245$ °C, P = 40 torrs.

pour la plus forte concentration. La pyrolyse prend donc de l'importance par rapport à l'oxydation en fin de réaction, et quand la température et la concentration en aldéhyde augmentent.

II. — Interprétation qualitative.

Les dosages prouvent que le monoxyde et le dioxyde de carbone se forment non seulement au moment où se produit le pic d'arrêt, mais aussi en début de réaction.

Pour expliquer la formation du monoxyde et du dioxyde de carbone en début de réaction, nous proposons les réactions de décomposition monoradicalaires citées ci-dessus. Dans ce travail, l'intérêt est concentré essentiellement sur la première accumulation des produits. Nous pensons que le monoxyde de carbone ne peut provenir que de la réaction de décomposition :

$$CH_3CO^\bullet \longrightarrow CH_3^\bullet + CO$$

Des expériences réalisées en présence d'azote (1) nous font éliminer la réaction :

$$CH_3CO^\bullet + M \longrightarrow CH_3^\bullet + CO + M$$

Le dioxyde de carbone peut se former de deux façons :
— soit à partir du radical peracétyle :

$$CH_3CO_3^\bullet \longrightarrow CH_3O^\bullet + CO_2$$

— soit à partir du radical $CH_3CO_2^\bullet$ provenant lui-même de la décomposition de l'acide peracétique :

$$CH_3CO_3H \longrightarrow CH_3CO_2^\bullet \longrightarrow CH_3^\bullet + CO_2$$

Les données bibliographiques (4, 5, 6) relatives à la stabilité de ce radical suggèrent d'envisager la formation du dioxyde de carbone directement à partir de l'acide peracétique.

L'accumulation de monoxyde et de dioxyde de carbone, l'apparition d'éthane et de méthane, au moment où se produit le pic d'arrêt, peuvent alors s'expliquer par l'existence de réactions de rupture biradicalaires

$$\begin{aligned}
CH_3^\bullet + CH_3CO^\bullet &\longrightarrow C_2H_6 + CO\\
CH_3^\bullet + CH_3CO_2^\bullet &\longrightarrow C_2H_6 + CO_2\\
CH_3CO^\bullet + CH_3CO_2^\bullet &\longrightarrow C_2H_6 + CO + CO_2\\
CH_3^\bullet + CH_3^\bullet &\longrightarrow C_2H_6
\end{aligned}$$

et d'une réaction de propagation :

$$CH_3^\bullet + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO^\bullet$$

On remarque que ces réactions ne font pas intervenir l'oxygène; il est bien connu qu'au moment où se produit le pic d'arrêt, l'oxygène a pratiquement disparu du milieu réactionnel (7).

III. — Interprétation cinétique.

Deux sortes de mesures cinétiques peuvent être effectuées à partir des courbes de dosage :

— mesure des vitesses maximales d'accumulation pour chaque température,
— mesure des vitesses instantanées (le long des courbes d'accumulation) à une température donnée.

L'exploitation de ces mesures permet de préciser la réaction susceptible de produire le dioxyde de carbone, selon le domaine de température envisagé.

1) *Expression des vitesses de formation du monoxyde et du dioxyde de carbone.*

A partir du schéma réactionnel ci-dessous :

$$\begin{aligned}
CH_3CHO + O_2 &\longrightarrow CH_3CO^\bullet + HO_2^\bullet && \text{(i)}\\
CH_3CO^\bullet + O_2 &\longrightarrow CH_3CO_3^\bullet && \text{(1)}\\
CH_3CO^\bullet &\longrightarrow CH_3^\bullet + CO && \text{(1')}\\
CH_3CO_3^\bullet + CH_3CHO &\longrightarrow CH_3CO_3H + CH_3CO^\bullet && \text{(2)}\\
CH_3CO_3^\bullet &\longrightarrow CH_3O^\bullet + CO_2 && \text{(2')}\\
CH_3CO_3H &\longrightarrow CH_3^\bullet + OH^\bullet + CO_2 && \text{(3)}\\
2\,CH_3CO_3^\bullet &\longrightarrow \text{Produits} && \text{(4)}\\
2\,CH_3CO^\bullet &\longrightarrow \text{Produits} && \text{(5)}
\end{aligned}$$

nous exprimons les vitesses de formation du monoxyde et du dioxyde de carbone en faisant une hypothèse sur la valeur relative des vitesses des réactions (2) et (2′).

a) $v_2' \ll v_2$.

Cette hypothèse revient à supposer que le radical $CH_3CO_3^{\bullet}$ est relativement stable. On calcule alors les vitesses maximales de formation de monoxyde et de dioxyde de carbone; elles correspondent au maximum d'accumulation de l'acide peracétique (8, 9, 10) (état stationnaire) et s'expriment par :

$$\nu_{CO2max} = k_3\, CH_3CO_3H$$
$$\nu_{COmax} = k_1'\, CH_3CO^{\bullet}$$

k_1' et k_3 sont les constantes de vitesse des réactions (1′) et (3).

b) $v_2' \gg v_2$.

Cette hypothèse revient à supposer que le radical $CH_3CO_3^{\bullet}$ est instable et conduit à négliger aussi la réaction (3).

Dans ce cas, les vitesses instantanées de formation sont :

$$v_{CO2max} = k_2'\, CH_3CO_3^{\bullet}$$
$$v_{COmax} = k_1'\, CH_3CO^{\bullet}$$

k_2' est la constante de vitesse de la réaction (2′).

Dans les deux cas, pour poursuivre les calculs, nous négligeons les réactions d'initiation et de rupture devant celles de propagation (ceci correspond à l'existence de chaînes longues) et nous appliquons aux radicaux l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire.

Nous appliquons en outre l'hypothèse (*a*) au moment où la concentration en acide peracétique est maximale, donc stationnaire.

— dans le cas (*a*)

$$\frac{v_{CO_2max}}{v_{COmax}} - 1 = \frac{k_1}{k_1'}(O_2) \qquad [1]$$

— dans le cas (*b*)

$$\frac{v_{CO_2}}{v_{CO}} = \frac{k_1}{k_{1'}}(O_2). \qquad [2]$$

Dans ces relations, (O_2) est la pression partielle en oxygène au moment où l'on mesure les vitesses.

2) *Confrontation avec l'expérience.*

— *mesure des vitesses maximales.*

Les mesures de vitesse sont réalisées pour la concentration de 42,5 % en acétaldéhyde, pour des températures comprises entre 187 et 272 °C.

Nous avons tracé les graphes des fonctions (fig. 2) :

$$\log_{10} \frac{\nu_{CO_2max}}{\nu_{COmax}} - 1 = f\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{cas } (a)$$

et

$$\log_{10} \frac{\nu_{CO_2max}}{\nu_{COmax}} = f\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{cas } (b)$$

qui permettent d'obtenir la différence des énergies d'activation des réactions (1) et (1′). En effet, la pente des droites est égale à :

$$\frac{E_1 - E'_1}{2,3\,R}.$$

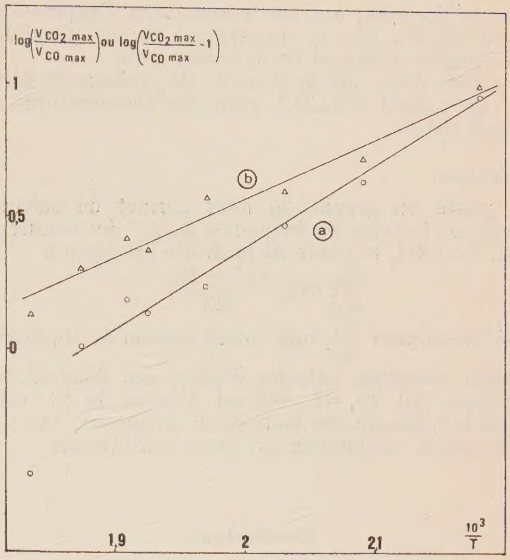


Fig. 2. — Détermination de l'énergie d'activation.
CH_3CHO = 42,5 %, P = 40 torrs.

Δ : $\log\left(\frac{\nu_{CO_2max}}{\nu_{OCmax}}\right)$. $\bigcirc$: $\log\left(\frac{\nu_{CO_2max}}{\nu_{COmax}} - 1\right)$.

La pente de la droite (*a*) donne : $E_1 - E'_1 = 14$ kcal; celle de la droite (*b*) donne $E_1 - E'_1 = 10$ kcal.

Les valeurs théoriques des énergies d'activation sont :

$E_1 \sim 0$ Kcal (réaction radical-oxygène)
$E'_1 = 13,5$ Kcal (12-13-14)-15 Kcal (15).

Le schéma correspondant au cas (*a*) rend mieux compte de la valeur théorique. Donc pour des températures inférieures ou égales à environ 260 °C, nous considérons que le dioxyde de carbone se forme essentiellement par décomposition de l'acide peracétique (nous remarquons que le point relatif à la température de 272 °C se situe en dehors de la droite).

Ce résultat a été confirmé par une autre série de mesures :

— *mesures des vitesses instantanées.*

A une température déterminée, nous mesurons les vitesses V_{CO2}, V_{CO}, et la pression partielle d'oxygène (O_2).

Pour que l'expression [2] soit vérifiée, le graphe : $\nu_{CO2}/\nu_{CO} = f(O_2)$ doit être une droite passant par l'origine. La figure 3 montre les résultats relatifs à quatre températures : seul le graphe correspondant à 272 °C

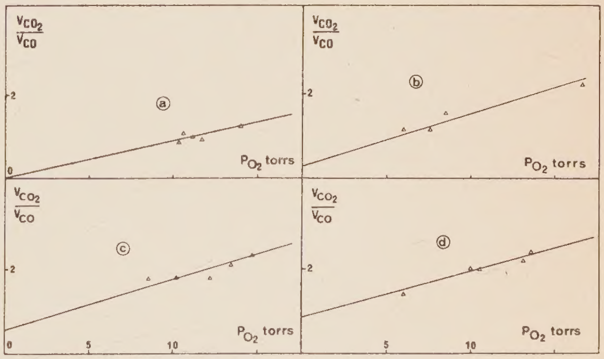


Fig. 3. — $\frac{\nu_{CO_2}}{\nu_{CO}}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène.

CH_3CHO = 42,5 %, P = 40 torrs.
a) θ = 272 °C, *b*) θ = 261 °C, *c*) θ = 245 °C, *d*) θ = 225 °C.

passe par l'origine; à cette température, l'expression [2] est donc vérifiée. Plus la température décroît, plus l'ordonnée à l'origine s'éloigne de la valeur zéro.

Il semble donc que le dioxyde de carbone se forme à partir du radical $CH_3CO_3^•$, pour des températures supérieures à 260 °C.

Remarque.

La pente du graphe 2*a* nous permet de calculer le rapport des facteurs de fréquence A_1/A_1' des réactions (1) et (1'). En effet, la pente de la droite est égale à

$$\frac{A_1}{A_1'} \exp. \frac{E_1' - E_1,}{RT}$$

ce qui donne pour $\frac{A_1}{A_1'}$ une valeur voisine de 10, alors que la valeur théorique calculée d'après des données bibliographiques (11, 13, 15, 16) est d'ordre de 40. Compte tenu de la précision des facteurs de fréquence, nous considérons que la vérification est assez satisfaisante.

Conclusion.

Les dosages et l'étude cinétique de l'accumulation du monoxyde et du dioxyde de carbone nous renseignent sur la stabilité des différents radicaux intervenant dans l'oxydation de l'acétaldéhyde : le radical $CH_3CO_2^•$ est très instable, nous n'envisageons pas son existence pour des températures supérieures à 190 °C (température minimale des expériences).

Puis à partir d'une température voisine de 270 °C, la décomposition du radical $CH_3CO_3^•$ semble importante au détriment de la formation de l'acide peracétique. Les décompositions radicalaires conduisent en particulier à la production de radicaux $CH_3^•$. Nous pouvons donc prévoir en fonction de la température une modification du mécanisme d'oxydation de l'acétaldéhyde par remplacement progressif des radicaux $CH_3CO^•$ par des radicaux $CH_3^•$, ces derniers pouvant à leur tour s'oxyder, ou produire du méthane.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) V. VIOSSAT, *Thèse*, Paris, 1971.
(2) V. VIOSSAT, J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3585.
(3) J. CHAMBOUX, *Thèse*, Paris, 1961.
(4) J. A. KERR, *Chem. Rev.*, 1966, **66**, 465.
(5) P. AUSLOOS, *Canad. J. of Chem.*, 1956, **34**, 1709.
(6) G. SKIRROW et C. F. H. TIPPER, VIIth Symposium on Combustion, Butterworths, 1959, p. 134.
(7) J. C. DECHAUX et M. LUCQUIN, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 982.
(8) V. Ya. SHLYAPINTOKH, O. N. KARPUNKHIN, L. M. POSTNIKOV, V. F. TSEPALOV, A. A. VICHUTINSKII et I. V. ZAKHAROV, Chemiluminescence techniques in chemical reactions. Translated from Russian Consultants Bureau, New York 1968.
(9) D. M. NEWITT et L. M. BAXT, *J. chem. Soc.*, 1939, p. 1711.
(10) C. A. MCDOWELL et J. H. THOMAS, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 2217.
(11) J. G. CALVERT et J. GRUVER, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 1313.
(12) J. A. KERR et J. C. CALVERT, *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 1022.
(13) J. GRIFFITHS, G. SKIRROW et C. F. H. TIPPER, *Comb. and Flame*, 1968, **12** (4), 360.
(14) M. NICLAUSE, *Thèse*, Nancy, 1953.
(15) W. H. HATCHER, E. W. STEACIE et F. HOWLAND, *Can. J. Res.*, 1932, **7**, 149.
(16) M. B. NEIMAN et G. I. FELKISOV, *Rus. J. of Phys. Chem.*, 1961, **35** (5), 521.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*. Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2e trimestre 1972.
MASSON et Cie éditeurs, Paris. *Imprimé en Frnnce.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547106_0033